ÜBER DAS ELEKTROMOTORISCHE VERHALTEN VON METALLEN

FRITZ FRAUNBERGER.

1904

Ueber das

elektromotorische Verhalten

von Metallen.

Von der K. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines DOCTORS der technischen Wissenschaften (Doctor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Fritz Fraunberger

aus **Rotthalmünster** (Ndb.)

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: **22. Dezember 1904.**

Buchdruckerei von J. Füller, Weinstrasse 3.

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Muthmann, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung nachstehende Untersuchungen unternommen wurden, meinen tiefgefühltesten Dank aussprechen.

Literatur-Übersicht.

James Keir: Von der Präcipitation des Silbers aus Salpetersäure durch Eisen. Phil. Transact. V. 80 p. 359, 1790 (übersetzt in Schweigg. J. Bd. 53 p. 151).

Dr. Gustav Wetzlar: Ueber die Reduktion der Metalle durcheinander auf nassem Wege. Schweigg. J., Bd. 49 p. 471 und Bd. 50 p. 88. 1827.

M. G. Fechner: Ueber Umkehrung der Polarität in der einfachen Kette. Schweigg. J., Bd. 53 p. 61. 1828.

Schweigger-Seidel: Nachwort dazu. Schweigg. J., Bd. 53 p. 170.

Dr. G. Wetzlar: Schweigg. J., Bd. 56 p. 214. 1829.

Biot-Fechner: Lehrbuch der Experimentalphysik. 2. Aufl., III. Bd. p. 417. 1829.

H. Braconnot: Ueber einige Eigenschaften der Salpetersäure. Ann. chim. phys. T. 53. p. 286; Pogg Ann., Bd. 29 p. 173. 1833.

J. F. W. Herschel: Ueber die Wirkungsweise der Salpetersäure auf Eisen. Ann. chim. phys. T. 54 p. 87; Pogg. Ann. 32 p. 211.

C. F. Schönbein: Ueber das Verhalten des Zinns und Eisens gegen Salpetersäure. Pogg. Ann. 37. p. 390. 1836.

C. F. Schönbein: Weitere Beobachtungen. Pogg. Ann. 37 p. 590; 38 p. 444.

C. F. Schönbein: Ueber das Verhalten des Eisens zum Sauerstoff. Pogg. Ann. 38 p. 492.

Faraday: Phil. Mag. (3) Vol. 9. p. 53—65. (Enthält Briefe von Schönbein und eigene Beobachtungen).

C. F. Schönbein: Bemerkungen über Faradays Hypothese in Betreff der Ursache der Passivität des Eisens in Salpetersäure. Pogg. Ann. 39. p. 137.

R. Mousson: Versuch einer Erklärung des Verhaltens der Salpetersäure gegen oxydirbare Metalle. Pogg. Ann. 39 p. 3630 und Bibl. univers. de Genève 1836.

C. F. Schönbein: Ueber die Unzulänglichkeit der bisherigen Hypothesen über dle Passivität des Eisens. Pogg. Ann. 39 p. 342.

C. F. Schönbein: Ueber das Verhalten von Zink und Eisen gegen die Salpetersäure. Ann. Chem. Pharm. 21 p. 175.

Faraday: Phil. Mag. (3) 10 p. 175.
C. F. Schönbein: Neuer Beweis für den chemischen Ursprung der volotaïschen Elektrizität. Pogg. Ann. 39 p. 351.
C. F. Schönbein: Neue Beobachtungen über Erregung und Aufhebung der Passivität des Eisens. Pogg. Ann. 40 p. 193.
C. F. Schönbein: Einige Bemerkungen über die chemische Beschaffenheit der irisirenden Metallflächen. Pogg. Ann. 40 p. 621.
C. F. Schönbein: Neue Beobachtungen über die Erregung der Passivität des Eisens. Pogg. Ann. 41. p. 41.
Berzelius: Jahresbericht, deutsch von Wöhler 1838 p. 222.
Thomas Andrews: Phil. Mag. (3) V. 12 p. 305! Auszüge dieser Arbeit in Pogg. Ann. 45 p. 121 und Ann. Chem. Pharm. 24. p. 34.
G. Th. Fechner: Beitrag zu den elektrochemischen Merkwürdigkeiten der salpetersauren Silberlösung. Pogg. Ann. 47. p. 1.
J. Noad: On the peculiar voltaïc condition of iron. Phil. Mag, (3) Vol. 10 p. 276.
Buff: Ueber die veränderliche Stärke galvanischer Erregungen zwischen Metallflächen und Flüssigkeiten. Ann. Chem. Pharm. 34 p. 241 bez. 256.
H. Schröder: Ueher elektrische Ströme durch ungleichzeitiges Eintauchen homogener Metalle. Pogg. Ann. 54. p. 57.
Martens: Untersuchungen über die Passivität der Metalle. Bull. C. acod. rod. de Bruxell. T. 8. p. 305. Pogg. Ann. 55. p. 437 u. 612.
C. F. Schönbein: Beobachtungen über einige elektrolysierende Wirkungen der einfachen Kette. Pogg. Ann. 57. p. 35.
C. F. Schönbein: Beobachtungen über einen eigentümlichen Zustand des Eisens. Pogg. Ann. 57. p. 35.
E. Millon: Untersuchungen über die Salpetersäure. Compt. rend T. 14 p. 204. Pogg. Ann. 57 p. 218.
Barreswil: Ann. Chem. Pharm. 48 p. 209.
Martens: Ueber die Passivität des Eisens. Pogg. Ann. 61 p. 121.
Berzelius: Lehrbuch der Chemie, 5 Aufl., Bd. 2 p. 699. 1844.
Martens: Reflections sur la théorie electro-chimqiue. Nouv. Mem. de l'acd. de Bruxell., Bd. 10.
Berzelius: Jahresbericht 1844. p. 146.
Joule: Phil. Mag. (3) 24 p. 108.
W. Beetz: Ueber das Anlaufen des Eisens und dessen Zusammenhang mit der Passivität. Pogg. Ann. 62. p. 234.
S. Ohm: Galvanische Einzelheiten. Pogg. Ann. 63. p. 389.
Leykauf: Pogg. Ann. 63. p. 401.
Martens: Bemerkungen zu Beetz „Passivität des Eisens". Pogg. Ann. 63. p. 412.
W. Beetz: Ueber die voltaïsche Polarisation des Eisens. Pogg. Ann. 63. p. 415.
B. Phillips: On the passive state of iron. Phil. Mag. (3) 33 p. 509.

W. Beetz: Ueber die Passivität des Eisens. Pogg. Ann. 67 p. 186.

W. Beetz: Ueber die Veränderungen der elektromotorischen Kraft des Eisens. Pogg. Ann. 67. p. 365.

Martens: Bullet. de l'Acad. de Bruxelle B. 19.

Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie, 5. Aufl, Bd. I p. 326.

W. Rollmann: Ueber das galvanische Verhalten des Eisens zur Salpetersäure. Pogg. Ann. 73 p. 406.

Dr. G. Wetzlar: Ueber die Passivität des Eisens u. s. w. Pogg. Ann. 73 p. 417.

J. Nicklés: Ueber die Passivität von Kobalt und Nickel. Compt. rend. T. 37. p. 284; Pogg. Ann. 90 p. 351.

St. Edemé: Compt. rend. T. 52 p. 920.

Boutmy et Chateau: Cosmos T. 19 p. 117.

W. Heldt: Ueber die sog. Passivität der Metalle. J. pr. Chem. 90 p. 257.

J. M. Ordway: Sill. Amer. J. (2) 40 p. 416. Auszug in J. pr. Chem. 99. p. 366.

P. de Regnon: Compt. rend. Bd. 79 p. 299. 1877.

R. Renard: Compt rend. Bd. 79 p. 508.

Fr. Exner: Ueber die Natur der galvanischen Polarisation. Wied. Ann. Bd. 6 p. 370. 1879.

B. Varenne: Compt. rend. Bd. 89. p. 783. 1879.

E. Bibart: Journ. de Phys. 1881.

E. Ramann: Passivität des Eisens. 1882.

Corsepius: Dissertation München 1887.

Nichols und Franklin: American Joure of Scince (3) 31,272; (3) 34,419. 1887.

Bäckström: Oeversight af k. Vetenskaps, Akademiens Förhand — lingar. Bd. 45. 1888.

K. Zengelis: Ueber die elektromotorische Kraft unlöslicher und komplexer Salze. Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 12, 311; 1893.

Wilder D. Bancroft: Die chemischen Potentiale der Metalle. Zeitschrift f. phys. Chemie Bd. 12. 1893.

Liebenow u. Strasser: Untersuchung über die Vorgänge im Kohlenelement. Zeitschrift für Elektrochemie 3. 353 (1897).

W. Hittorf: Ueber das elektromotorische Verhalten des Chroms. Zeitschrift f. physik. Chemie Bd. 25 p. 729. 1898.

W. Hittorf: Zweite Mitteilung. Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 30, 481. 1899.

W. Hittorf: Ueber die Passivität der Metalle. Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 34 p. 385. 1900.

Ostwald: Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms. Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 35, p. 33. 204. 1900.

Heathcote: Vorläufiger Bericht über Passivierung, Passivität und Aktivierung des Eisens. Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 37. 1901.

Micheli: Arch de scienc. phys. et nat. Bd. 4, 10.

Luther: Ueber das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen. Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. 36 p. 385. 1901.
Brauer: Zeitschrift für physik. Chemie Bd. 38 p. 441. 1901.
A. Finkelstein: Ueber passives Eisen. Dissertation Göttingen 1901. Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 39. 1902.
Neumann: Ueber Elektrolytchrom. Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 659. 1901.
Abegg: Diskussion. Zeitschrift für Elektrochemie 7, 659. 1901.
G. Fredenhagen: Ueber die Passivität des Eisens und über an Eisenelektroden beobachtete periodische Erscheinungen. Zeitschrift für physik. Chemie Bd. 43 p. 1. 1903.
Mugdan: Ueber das Rosten des Eisens und seine Passivität. Zeitschrift für Elektrochemie Bd. 9 p. 442. 1903.
R. Ruer: Ueber die elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselströmen. Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 44, Heft 1. 1903.
Charles F. Burgess: Technische Benutzung der Passivität des Eisens. Zeitschrift für Elektrochemie Bd. 10, Heft 1. 1904.

Marino: Ueber das elektromotorische Verhalten des Vanadins. Zeitschrift für anorgan. Chemie Bd. 39, 2.
Le Blanc u. Levi: Ueber die Passivität des Nickels. Boltzmann Festschrift 1904 p. 183.
W. Müller: Ueber Passivität der Metalle. Zeitschr. f. Elektrochemie 10, 518. 1904. Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 48, 4. 1904.
August Bernoulli: Die Passivität des Chroms nach der Faradayschen Theorie. Inaug.-Dissertation München 1904.
Haber u. Brunner: Das Kohlenelement eine Knallgaskette. § 2 Chemische Vorgänge an der Eisenelektrode. Zeitschrift für Elektrochemie 10, 697 (1904).
O. Sackur: Die Passvität der Metalle. Chemiker-Zeitung: 28 No. 80 S. 955. 1904.
O. Sackur: Die anodische Auflösung der Metalle und deren Passivität. Zeitschrift für Elektrochemie 10, 841 (1904).
Drude-Riecke: Wied. Ann. 66, 253, 545 (1898) Drudes Ann. 1, 566; 3, 360 (1900); 13, 677 (1904).

Einleitung.

Die Grunderscheinung dieser Untersuchung bildet die sog. Passivität des Eisens. Dieses Metall stellt sich in seinem elektrochemischen Verhalten im allgemeinen zwischen Zink und Blei, kann aber unter Umständen Eigenschaften eines edlen Metalles, wie des Platins, annehmen. Wie aus der beigegebenen Literaturübersicht hervorgeht, hat diese Erscheinung zu einer sehr grossen Anzahl von Untersuchungen Anlass gegeben. Viele Hypothesen wurden aufgestellt, um eine Erklärung für dieses auffallende Phänomen zu geben. In dieser Abhandlung konnte nur auf die neueren Arbeiten Rücksicht genommen werden, welche die Passivitätsfrage vom rein elektrochemischen Standpunkte aus betrachten.

Die Passivität des Eisens ist von James Keir im Jahre 1790 entdeckt worden. Den Hauptplatz nimmt in der älteren Literatur Schönbein ein, dem wir in erster Linie eine genaue Kenntnis dieser eigenartigen Erscheinung verdanken. Von den neueren Arbeiten sei besonders die berühmte Untersuchung Hittorfs über die «Passivität des Chroms» hervorgehoben, Heathcote, Finkelstein und Fredenhagen, ebenso Micheli und Ruer, beschäftigen sich wieder mit Untersuchungen über die Passivität des Eisens. Marino untersuchte das elektromotorische Verhalten des Vanadins. In allerjüngster Zeit sind noch Arbeiten erschienen von Le Blanc und Levi «Ueber die Passivität des Nickels» und von Bernoulli über «Passivität des Chroms». Im Laufe dieser Abhandlung werden diese neueren Arbeiten noch eingehender besprochen werden.

Zunächst wird sich nun die Frage aufdrängen: Was versteht man unter der Passivität eines Metalles? Eingangs wurde bereits erwähnt, dass Eisen ein sehr wechselndes elektromotorisches Verhalten zeigt. Bei den meisten Metallen, so z. B. bei Magnesium, Zink, Cadmium, Quecksilber etc., ist dasselbe ein sehr einfaches, sie nehmen immer ein und denselben Platz in der Spannungsreihe ein; ihr Potentialsprung ist eine Funktion der Zusammensetzung der Konzentration und der Temperatur des Elektrolyten. Nernst[1]) nahm an, dass die Metalle einen bestimmten Lösungsdruck besitzen d. h. mit einem gewissen Druck Jonen in den Elektrolyten hineinschicken. Der Potentialsprung lässt sich berechnen aus jenem Lösungsdruck und dem osmotischen Gegendruck, den die Jonen des Elektrolyten der Lösungstension des Metalles entgegensetzen. Einige Metalle, so vor allen Eisen und Chrom, haben nun scheinbar keinen konstanten Lösungsdruck, denn ihre Stellung in der Spannungsreihe ist eine überaus wechselnde. Das elektromotorische Verhalten dieser Metalle hängt nicht nur vom Elektrolyten ab, sondern ist auch eine Funktion vom Zustand des Metalles selbst, d. h diese Metalle sind aktivier- und passivierbar. Im aktiven Zustand stehen solche Metalle in der Spannungsreihe in der Nähe des Zinks, im passiven Zustand in der Nähe des Platins.

Nach drei verschiedenen Methoden kann man diese Passivitätserscheinungen untersuchen: Der historische Weg ist die Untersuchung der Lösefähigkeit des Metalles in Säuren verschiedener Konzentration. Ein anderer Weg ist die Bestimmung der Umstände unter denen das betreffende Metall nicht mehr imstande ist, an und für sich edlere Metalle aus ihren Lösungen auszufällen. Diese beiden Wege kommen für die hier untersuchten Metalle nicht in Betracht. Der richtige Weg, der uns ein Mittel gibt diese Verhältnisse rechnerisch zu verfolgen, ist einzig und allein die Messung der elektromotorischen Kraft, welche das betreffende Metall in Kombination mit einem andern Metall, am besten in Kombination mit einer Normalelektrode, liefert. Als passivierbare Metalle galten bisher nur Chrom, Eisen, Nickel und Kobalt. Im Laufe dieser Arbeit ist es nun

[1]) Lehrbuch der theoretischen Chemie.

gelungen, einige Metalle aufzufinden, welche die Eigenschaft der Veränderlichkeit des Potentialsprungs (in demselben Elektrolyten) in noch viel höherem Masse zeigen, als Chrom und Eisen. Es sind dies in erster Linie Niob und Vanadin, ferner Molybdän, Wolfram und Ruthenium. Das elektromotorische Verhalten dieser Metalle wurde eingehend untersucht und die dabei gewonnenen neuen Gesichtspunkte auch auf Chrom, Eisen, Nickel und Kobalt übertragen.

Es mögen nun gleich die wichtigsten Erklärungsversuche erwähnt werden: Man kann fast sämtliche Forscher kurz in zwei Lager teilen, d. i. in Anhänger bez. Gegner der Oxydhauthypothese Die meisten älteren Forscher, mit Ausnahme Schönbeins und von den neueren Heathcote, Ruer und Micheli, sehen den Grund der Passivität in der Bildung einer Oxydhaut, welche das Metall vor weiterer Einwirkung der Säure schützt. Heathcote spricht sich dahin aus, dass, wenn die Aenderung der Zustände in der Bildung einer neuen Phase besteht, diese Phase fest sein muss. Finkelstein sagt: «Passives Eisen ist dreiwertiges Eisen in metallischem Zustand». Nach Drude-Riecke besteht im Metall Gleichgewicht zwischen positiven materiellen Jonen und freien negativen Elektronen. Nach Le Blank besteht die Passivität nur in einer verlangsamten Reaktionsgeschwindigkeit bei der Auflösung. Hittorf, der Hauptgegner der Oxydhauthypothese, wies nach, dass zwischen dem aktiven und passiven Zustand des Chroms unendlich viele Zwischenstufen liegen. Auf Grund dieser Tatsache erscheint die Theorie der festen Oxydschicht sofort unwahrscheinlich, denn eine solche Oxydhaut müsste merkwürdige Eigenschaften haben, sie müsste ein vollkommener Leiter der Elektrizität sein und das Metall müsste ein mit der Dicke der Oxydhaut abnehmendes Potential zeigen. Ein Umstand, der die Annahme einer Oxydhaut direkt widerlegt, ist, wie wir später sehen werden, das Verhalten der Metalle gegen Luft, das Einstellen der Metalle auf ein Luftpotential. Hittorf sieht den Grund der Passivität in einer — nicht genau bestimmten — Aenderung des Metalles selbst; er spricht von einem Zwangszustand der Moleküle; die Einsicht in das Wesen der Erscheinung wird durch diesen

Notbehelf allerdings wenig gefördert. Hittorf suchte seine Anschauung dadurch zu begründen, dass er ein Chromstück durch Glühen an der Luft mit einer Oxydhaut überzog und dann konstatierte, dass die Anwesenheit der letzteren die Passivität nicht bedingt; diesem Versuch ist wenig Beweiskraft beizulegen, weil ein in wässriger Lösung erzeugter Oxydüberzug ganz andere Eigenschaften haben muss, als ein durch trockene Oxydation entstandener. Fredenhagen endlich hat versucht, das Problem der Passivität auf das der Gasbeladung an angreifbaren Elektroden zurückzuführen. Auf alle diese Erklärungen wird später zurückgekommen, wenn die experimentellen Resultate der eigenen Arbeit besprochen sind.

Untersuchungsmethoden und Metallmaterial.

Die Metalle, die mir in unregelmässigen Stücken zur Verfügung standen, habe ich stets mit Platin armiert, teils durch direkte Umwicklung mit Draht, teils durch Einklemmen in eine für diese Zwecke konstruierte Platinpinzette Die Messungen wurden, wie üblich, gegen die Normal-Elektrode (Quecksilber, Kalomel, normal Chlorkalium) ausgeführt mit dem Potentialsprung — 0,56 Volt. Bei allen im Laufe der Abhandlung angeführten Potentialsprüngen, bezieht sich das Vorzeichen auf die positive oder negative Ladung der **Lösung.** Die Temperatur wurde möglichst konstant auf 20° gehalten. Das Messen gegen die Normal-Elektrode hat den grossen Vorteil, dass die erhaltenen Zahlen ohne weiteres durch einfache Addition den Potentialsprung des betreffenden Metalles geben und dass die Messungen jederzeit leicht kontrolliert werden können. Es ist also der Normal-Elektrode unbedingt der Vorzug zu geben vor der Kombination mit Pt | $H_2 Cr O_4$ oder Ag | Ag NO_3 die von anderen Forschern verwendet wurden. Als Elektrolyt benützte ich normale Chlorkaliumlösung, weil eine Messung der natürlichen Potentiale (gegen die normalen Satzlösungen der betreffenden Metalle) bei Chrom, Molybdän, Wolfram, Niob und Vanadin ausgeschlossen ist. Die Wahl des Kaliumchlorids bietet auch den Vorteil, dass die Fehler,

die durch die Berührungspotentiale verschiedener Elektrolyte mit dem Kaliumchlorid der Normal-Elektrode hervorgerufen worden wären, verschwinden. Da nach der Formel von Nernst

$$\pi = \frac{RT}{Ne} \log \frac{P}{p}$$

der Potentialsprung eines Metalls im wesentlichen durch das Verhältnis des Lösungsdruckes des Metalls, zu dem osmotischen Gegendruck seiner Jonen bestimmt ist, so erhält man bestimmte vergleichbare Werte nur, wenn die Jonen des Metalls als Kationen im Elektrolyten in bestimmter Menge vorhanden sind. In meinem Falle fehlen aber solche Kationen im Elektrolyten und es müsste nun eigentlich die Potentialdifferenz unendlich gross werden; praktisch tritt natürlich dieser Fall nicht ein, es gehen eben Spuren des betreffenden Metalles sofort in Lösung und Ostwald[1]) hat gezeigt, dass schon viel kleinere Mengen, als durch Analyse nachgewiesen werden kann, hinreichen, um eine Potentialdifferenz hervorzurufen, die von den natürlichen Potentialen wenig verschieden ist. Es hängt der Grad der Verschiedenheit in diesem Fall natürlich mit der Grösse des Lösungsdrucks zusammen. Je grösser der Lösungsdruck, desto mehr nähern sich die natürlichen Potentiale, den anomalen Potentialen. Diese Verhältnisse werden veranschaulicht durch folgende kleine Tabelle, in welcher die natürlichen Potentiale einiger Metalle denjenigen gegenübergestellt werden, welche dieselben nach meiner Messung gegen normale Chlorkaliumlösung zeigen:

Tabelle Nr. 1.

Metalle	Elektrolyt 1/1 normal	Potentialsprünge nach Neumann
Magnesium	$MgCl_2$	+ 1,23
Kupfer	$CuSO_4$	— 0,51
Eisen	$FeSO_4$	+ 0,09
Aluminium	$AlCl_3$	+ 1,01
Gold	$AuCl_3$	— 1,35

[1]) Lehrbuch d. allgem. Chem. (2. Aufl.) II. 855.

Metalle	Elektrolyt $^1/_1$ normal	Potentialsprünge
Magnesium	KCl	+ 1,17
Kupfer	KCl	— 0,35
Eisen	KCl	+ 0,001
Aluminium	KCl	+ 0,88
Gold	KCl	— 0,51

Auf keinen Fall habe ich aber in meinem Elektrolyten einen Anhaltspunkt über die Konzentration der in Lösung gehenden Metallionen und somit über den osmotischen Druck derselben. Ich messe also anomale Spannungsdifferenzen, die von den natürlichen Potentialen mehr oder weniger abweichen. Für meine Aufgabe erfüllen sie aber den Zweck vollkommen, weil Relativwerte für Lösung derselben genügen. Diese anomalen Potentialdifferenzen sind zwar eigentlich zufällige Werte in Bezug auf die natürlichen Potentiale; sie wechseln aber bei den meisten Metallen durchaus ihren Wert nicht, oder minimal, wie bei Platin, Kupfer, Nickel, Kobalt Eisen, Magnesium etc Gross werden die Schwankungen erst bei den Metallen, die sich eben leicht, leichter als Eisen, Nickel und Kobalt aktivieren und passivieren lassen. Diese Schwankungen sind auch vollkommen gesetzmässige und durchaus keine zufälligen. Zum Studium der Metalle bezüglich aktive und passive Erscheinungen sind die anomalen Potentialdifferenzen vollkommen genügend. Ausserdem habe ich bei Metallen die ein Messen der natürlichen Potentiale ermöglichen, wie Eisen, Nickel, Kobalt etc. stets auch diese bestimmt. In diesen Fällen sind dann die Messungen gegen die Normallösungen ihrer Sulfate ausgeführt worden

Die Bestimmung der elektromotorischen Kraft erfolgte nach der Kompensationsmethode. Als Nullinstrument diente mir das Lippmannsche Kapillarelektrometer. Zur Kompensation standen vier Helmholtz-Elemente mit je ungefähr 1 Volt zur Verfügung, sowie ein fünftes Element, dessen Spannung durch einen 1000 Ω Widerstand in Intervallen von hunderteln Volt benutzt werden konnte. Diese tünf Elemente wurden vor jedem Versuch mit einem Normal-Clark-Element verglichen,

Ueber die von mir verwendeten Metalle wäre kurz folgendes zu sagen: Das reine Eisen war durch Reduktion von reinem Eisenoxyd mit Aluminium dargestellt worden und enthielt nur Spuren von Silicium, dagegen kein Aluminium und keinen Kohlenstoff. Das Nickel und Kobalt verdanke ich der Liebenswürdigkeit der «Vereinigte deutsche Nickelwerke, Schwerte Westph». Beide Proben waren von grosser Reinheit. Chrom, Molybdän, Wolfram und Mangan wurden dem Laboratorium von Dr. Goldschmitt in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt; beide letztere Metalle enthielten etwa 98—99%. Das Chrom, das aus grösseren Stücken herausgespalten war, war fast vollständig rein. Das Uran, ebenfalls sehr rein, war von Herrn E. Tornow durch Reduktion von Uranfluorid mit metallischem Magnesium dargestellt und von diesem zur Verfügung gestellt worden. Das untersuchte Stück besass ein spezifisches Gewicht von über 18 und erwies sich ebenfalls für diese Untersuchungen als genügend rein. Das untersuchte Niob, Vanadin und Tantal ist von den Herren Weiss und Aichel im hiesigen Laboratorium durch Reduktion der Pentoxyde mit Hilfe von Mischmetall[1]) hergestellt worden. Vanadin sowohl, als Niob erwiesen sich als völlig rein. Das Tantal wurde nicht quantitativ untersucht; ich führte mit ihm auch nur eine einzige Messung aus Das untersuchte Stück Ruthenium bestand aus einem geschmolzenen Stück und stammt aus der kaiserlichen Münze in Petersburg.

Ich habe zunächst die von Hittorf publizierten Untersuchungen über das Chrom nochmals durchgeführt und glaube dieselben in einigen Punkten erweitern zu können. Namentlich erschien es mir wichtig, Klarheit zu erhalten über den wahren Potentialsprung des Chroms gegen einen bestimmten Elektrolyten, als welchen ich aus den oben angeführten Gründen normale Chlorkaliumlösung verwendete. Als den wahren Potentialsprung eines Metalls, möchte ich denjenigen bezeichnen, welchen die von jedem Fremdkörper, also auch von jedem

[1]) Mischmetall = Legierung von ca 45% Cer, 20% Lanthan, 15% Didym und ca 20% anderer Metalle (Samarium, Erbium, Gadolinium, Yttrium u. s. w.).

Gase, befreite Oberfläche des Metalls bei der Messung ergibt. Ein Stück blankes Zink gibt, bei gleicher Temperatur, gegen normale Chlorkaliumlösung unter allen Umständen denselben Potentialsprung. Bei Chrom indessen schwankt dieser Potentialsprung nach meinen Messungen zwischen + 0,35 und — 1,47 Volt und man kann sagen, dass innerhalb dieser Grenzen das Chrom sich auf jedes beliebige Potential einstellen kann. Es entsteht nun die Frage, welcher von den unendlich vielen Potentialsprüngen als der wahre Potentialsprung des Chroms zu bezeichnen ist.

Jener höchste oben angeführte Wert von + 0,35 Volt ist durchaus nicht derjenige, welchen das Chrom beim Liegen an der Luft annimmt. Hittorf hat schon gezeigt, dass man das Chrom nicht nur passivieren, sondern auch aktivieren kann. Er hat konstatiert, dass der Potentialsprung eines möglichst aktiv gemachten Stückes Chrom von selbst wieder auf einen mittleren Wert zurückgeht. Eine Erklärung für diese auffallende Erscheinung hat Hittorf nicht gefunden. Er glaubte vielmehr, dass dieses Verhalten des Chroms ein von andern Metallen abweichendes sei und auf sekundäre noch unbekannte Ursachen zurückzuführen ist. Ich möchte zunächst hervorheben, dass dieses Verhalten des Chroms durchaus keine Ausnahme bildet, sondern dass alle Metalle die sich passivieren lassen, auch aktivierbar sind und dass bei all diesen Metallen die Einstellung auf einen mittleren Zustand, sowohl von der Passivität, als auch von der Aktivität aus erfolgt. Ich hatte also bei der Aktivierbarkeit mit einer Erscheinung zu rechnen, die ebenso wichtig ist, wie die Passivierbarkeit dieser Metalle.

Der Potentialsprung eines passiven Metalles kann gesteigert werden in Richtung der Aktivität, einmal durch chemische Agentien, dann aber auch durch mechanische Reinigung der Oberfläche, also durch Abschmirgeln oder durch Abfeilen, ganz allgemein durch Erneuerung der Oberfläche und meine Versuche haben gelehrt, dass der Potentialsprung um so höher ist, je intensiver die Reinigung der Oberfläche erfolgt und je kürzer die Zeit ist, die zwischen der Messung und der Reinigung der Oberfläche verfliesst.

Verhalten des Chroms.

Das Chrom ist von Hittorf so eingehend studiert worden, dass etwas wesentlich Neues über das Verhalten dieses Metalles nicht zu sagen ist. Wenn ich trotzdem meine Messungen im nachfolgenden anführe, so geschieht dies deshalb, weil ich in der Lage bin, die Potentialsprünge anzugeben, während in Hittorf's Arbeiten sich nur Potentiale von Kombinationen finden, die rechnerisch nicht recht gut verwertbar sind. Ich benützte Chromstücke von im allgemeinen parallelepipedischer Form, die aus grossen Stücken nach den Hexaederflächen herausgespalten wurden. Drei von solchen frischen Spaltungsstücken zeigten, gegen normale Chlorkaliumlösung, Potentialsprünge von — 0.24; —0,43; —0,36 Volt. Diese Differenzen an frischen Stücken, die auch Hittorf schon bemerkt hat, rühren wahrscheinlich her von der Oberflächenbeschaffenheit. Die Spaltbarkeit des Chroms ist eine ziemlich unvollkommene und lassen sich gute hexaedrische Spaltungsstücke daher kaum erhalten. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass auf verschiedenen Formen der Krystalle die Potentialsprünge verschieden sind, wie dies schon von Bäckström[1]) bei dem ebenfalls regulär krystallisierenden Magneteisen vermutet wurde. Der Beweis dafür dürfte allerdings sehr schwer zu bringen sein, weil ja eine Krystallfläche beim Lösungsprozess sich sofort mit einer Anzahl von Aetzfiguren überzieht, deren Flächen den verschiedenartigsten Richtungen im Krystall entsprechen.

Es schien wünschenswert, zunächst experimentell festzustellen, dass die Aktivierung bez. Passivierung auf der Metalloberfläche nur lokal erfolgt. Hittorf wies schon darauf hin, dass Chromstücke aus ein und derselben Schmelze verschiedene Potentiale zeigen. Ein von mir untersuchtes Stück, von etwa 0,5 cm Dicke und 2,5 cm Länge, das in der Mitte mit Platin armirt war, zeigte am einen Ende a = — 0,25; am andern Ende b = — 0,31, also eine Differenz = 0,06 Volt. Bemerkt muss werden, dass das Ende b, mit dem niedern Potentialsprung, matt, also etwas angeätzt war. Sodann wurde das ganze Stück in Citronensäure als Kathode aktiviert und wieder-

[1]) Översigth af k. Vetenskaps Akademiens Förhandlingar Bd. 45, 1888 Seite 531.

um gemessen. Nun liess man das Stück nach sorgfältigem Abspülen und Abtrocknen vierzehn Stunden an der Luft liegen und bestimmte neuerdings die Potentialsprünge. Die Resultate finden sich in untenstehender Tabelle:

Tabelle Nr. 2.

Ausgangs-potential	Nach dem Aktivieren in Citronensäure	Nach 14 Stunden Liegen an der Luft
a = — 0,25 b = — 0,31	a = — 0,11 b = — 0,21	a = — 0,16 b = — 0,30

Es geht daraus hervor, dass durch ganz einheitliche chemische Behandlung die Differenz im elektromotorischen Verhalten beider Enden sich nicht ausgleicht, sondern im Gegenteil sogar noch grösser wurde. Schon aus diesem Verhalten geht hervor, dass die Aktivierung bez Passivierung eine rein lokale ist. Man kann dieses noch dadurch beweisen, dass man ein Chromstück mit Wasser möglichst auslaugt, sorgfältig trocknet und dann mit Wachs überzieht. Man öffnet nun eine kleine Stelle und aktiviert oder passiviert, so dass der Potentialsprung sich um mehrere Zehntel Volt verändert. Verschliesst man nun diese Stelle und legt eine andere derselben Fläche bloss, so zeigt diese wieder das ursprüngliche Potential

Wenn man sowohl aktives als auch passives Chrom mit verschiedenen Agentien behandelt, so erhält man eine Reihe von Werten. Diese sind der Uebersichtlichkeit halber hier unten in einer Tabelle zusammengestellt. Die Messungen erfolgten derart, dass das Chrom nach dem Herausnehmen aus der betreffenden Lösung abgespült und dann gegen normales Chlorkalium gemessen wurde.

Tabelle Nr. 3.

1. Aktivierung.

Potential vor dem Versuch	Art der Behandlung	Zeit	Potential nach dem Versuch
— 0,08	mit Salzsäure 20%	2 Min.	+ 0,04
— 0,31	mit Ammoniaklösung 10%	24 Std.	— 0,17
— 0,87	mit Kalilauge 25%	16 Std.	— 0,19
— 1,17	Kathode in Chlorammonlösung	5 Min.	+ 0,13
— 0,21	mit Schwefelsäure 16%	10 Min.	+ 0,03
— 0,73	Kathode in starkgekühlte KOH	2 Min.	+ 0,35
— —	abgeschliffen	—	+ 0,15

2. Passivierung.

Potential vor dem Versuch	Art der Behandlung	Zeit	Potential nach dem Versuch
— 0,23	mit Eisenchlorid 18%	10 Min.	— 0,92
— 0,31	mit Wasserstoffhyperoxyd	24 Std.	— 0,86
— 0,16	mit Rhodanwasserstoffsäure	2 Std.	— 0,39
— 0,01	Anode in Fluorkaliumlösung	1 Min.	— 1,24
— 0,35	Anode in Cyankalium	10 Min.	— 1,19
— 1,19	« « «	15 Min.	— 1,22
— 0,84	mit konz. Chromsäure	5 Std.	— 1,29
— 1,29	« « «	10 Std.	— 1,47
— 0,39	Anode in Chromsäure	5 Min.	— 1,20
— 0,31	mit Salpetersäure 40%	10 Min	— 1,16

maximale Werte: + 0,35 — 1,47 **Differenz: 1,82 Volt**

Von den in der Tabelle aufgeführten Potentialsprüngen interessiert besonders der Höchste von +0.35 Volt, welcher dem wahren Potentialsprung des Chroms gegen normale Chlorkaliumlösung am nächsten kommen dürfte. Derselbe wurde auf folgende Weise erhalten. Konzentrierte Kalilauge wurde in einem Bechergläschen mit flüssiger Luft soweit abgekühlt, bis eine zähe teigige Masse entstanden war, dann wurde das Chromstück und ein Platinblech hineingesteckt, hierauf etwa eine Minute lang in der Richtung vom Platin zum Chrom der Strom einer Akkumulatorzelle hindurchgeleitet. Dann wurde das Stück herausgenommen, das Aetzkali schnell mit kaltem Wasser vollständig abgespült. Nach dem Einbringen in die Kaliumchloridlösung umgab sich das Chrom mit einer Eisschicht, nach deren Wegschmelzen das obige Potential abgelesen wurde. Dieses hohe Potential konnte nur deshalb zur Messung kommen, weil die Temperatur, bei welcher gearbeitet wurde eine möglichst niedrige war; ich habe oft die Bemerkung gemacht, dass tiefe Temperaturen konservierend auf das Potential eines Metalles wirken, ganz gleichgültig ob sich dasselbe im aktiven oder passiven Zustand befindet. Ich habe mich deshalb häufig der flüssigen Luft bedient, wenn es sich darum handelte, ein Metall längere Zeit in demselben Zustand zu erhalten. Dieselbe eignet sich zu diesem Zweck auch deshalb recht gut, weil sie, wie aus zahlreichen Beobachtungen hervorging, selbst keinen Einfluss auf das elektromotorische Verhalten des Metalls ausübt.

In der Einleitung wurde erwähnt, dass man durch mechanische Reinigung der Oberfläche die Metalle sehr häufig aktivieren kann Dies trifft auch beim Chrom zu, wie folgender Versuch beweist. Ein Metallstäbchen davon, das an einem Ende passiviert war und einen Potentialsprung von — 0,72 Volt zeigte, wurde auf einer schnell rotierenden Schmirgelscheibe abgerieben und sodann der Potentialsprung wiederum bestimmt. Derselbe war bedeutend in die Höhe gegangen und bei einer Reihe von Versuchen erreichte ich als höchsten Wert + 0,15 Volt. Dass auf diese Weise keine höheren Werte erreicht wurden, liegt einfach daran, dass die Luft auf das Metall ausserordentlich energisch passivierend wirkt; der in abgekühlter Kalilauge erhaltene höchste Wert von + 0,35 Volt schnellte sofort nach dem Verschwinden der Eisschichte rapid zurück und erreichte schon nach 15 Sekunden ein Potential von + 0.1 Volt, zweifellos infolge des im Elektrolyten aufgelösten Luftsauerstoffs. Im übrigen ergeben sich aus meiner Tabelle Schlussfolgerungen, die mit denen Hittorfs übereinstimmen: «Oxydationsmittel passivieren, Reduktionsmittel aktivieren». Daraus ergibt sich ohne weiteres, dass das Metall bei der Elektrolyse kathodisch aktiviert, anodisch passiviert wird Der maximale Wert für den passiven Zustand betrug — 1,47 Volt, so dass also aktives und passives Chrom in Normal — Chlorkalium eine Kette mit einer elektromotorischen Kraft von 1,82 Volt liefern.

Bestätigen konnte ich die Beobachtung Hittorfs, dass beim kathodischen Aktivieren des Chroms ein um so schwächerer Strom genügt, je höher der Gehalt der Lösung an Säure und ihre Temperatur ist. Ich will hier kurz die betreffenden Zahlen anfügen. Das Chrom wurde 7 Minuten lang bei einem Strom von 0,5 Ampère als Kathode aktiviert, nachdem dasselbe jedesmal zuerst mit Chromsäure auf ein Potential von — 0,67 Volt passiviert wurde:

	Normal-Schwefelsäure	ergab	— 0,1 Volt
3 ×	„	„	— 0,01 „
	96%	„	+ 0,25 „

Ich füge diese Zahlen deshalb hier an, weil Molybdän und Wolfram die entgegengesetzten Verhältnisse zeigen.

Molybdän und Wolfram.

Diese beiden Metalle stehen in Bezug auf ihr elektromotorisches Verhalten dem Chrom sehr nahe. Wir finden wie bei diesem ausserordentlich grosses Schwanken der Potentialsprünge. Die von mir beobachteten Grenzwerte waren:

bei Molybdän:

$$\left.\begin{matrix} +0{,}46 \\ -0{,}94 \end{matrix}\right\} \text{Differenz: } \mathbf{1{,}40\ Volt}$$

bei Wolfram:

$$\left.\begin{matrix} +0{,}42 \\ -1{,}16 \end{matrix}\right\} \text{Differenz: } \mathbf{1{,}58\ Volt}$$

Es wurden von jedem Metall zwei längliche Stücke verwendet, die an den dicken Enden mit einem Platindraht armiert wurden. Die beiden Stücke zeigten in frischem Zustande folgende Potentialsprünge:

$Mo_I = -0{,}54$ Volt $Wo_I = -0{,}63$ Volt
$Mo_{II} = -0{,}26$ „ $Wo_{II} = -0{,}25$ „

Die Metalle zeigten fein krystallinische Struktur und konnten Spaltungsstücke deshalb nicht hergestellt werden. An den Enden, an denen die Messungen vorgenommen wurden, habe ich die Stücke mit einer Karborumscheibe öfters anpoliert.

Das Passivieren mit oxydierenden Mitteln gelingt sehr leicht und es wirkten hier, wie bei Chrom, Chromsäure und Salpetersäure sehr energisch. Die beiden oben angeführten höchsten Werte der Passivität von — 0,86 für Molybdän und — 1,16 für Wolfram, habe ich erhalten, indem ich die Metalle 14 Stunden lang der Einwirkung einer konzentrierten Chromsäurelösung aussetzte. Man muss, um die höchsten Werte zu erlangen, die Metallle ziemlich lang mit dem passivierenden Mittel in Berührung lassen, da das Potential des betreffenden Metalles stetig und zwar zuerst schneller, dann langsamer abnimmt bez. steigt, um beim äussersten Wert, der aber für die verschiedenen Medien verschieden ist, stehen zu bleiben. Dies ist sowohl beim Aktivieren, als auch beim Passivieren der Fall. Dieser äusserste Wert ist, wie eben erwähnt, verschieden für die verschiedenen Reagentien und es lässt sich der folgende Satz aufstellen:

«Die Metalle mit veränderlicher elektromotorischer Kraft stellen sich bei genügend langer Einwirkung in jedem Medium auf einen bestimmten vom Medium abhängigen Wert ein und zwar ist dieser Potentialsprung derselbe, ganz gleichgültig, ob diese Einstellung von der aktiven oder passiven Seite aus erfolgt.»

Das Eisenchlorid wirkt energisch passivierend auf Molybdän und Wolfram ein. Ich habe die Wirkung dieses Oxydationsmittels etwas näher studiert, um zu zeigen, wie weit der erreichte Potentialsprung eine Funktion der Zeit ist. Aehnliche Versuche wurden mit Kalilauge gemacht, welche stark aktivierend auf Molybdän und Wolfram einwirkt und habe die Resultate in nachfolgenden Tabellen susammengestellt:

Tabelle Nr. 4.

Molybdän.

Ausgangspotentiale: — 0,45 + 0,11

Zeit	Aktivierung in Kalilauge 1:3	Zeit	Passivierung in Eisenchloridlös. 1:5
1/2 Min.	— 0,03	1/2 Min.	— 0,34
1 »	+ 0,03	1 »	— 0,54
2 »	+ 0,16	2 »	— 0,57
3 »	+ 0,19	3 »	— 0,65
4 »	+ 0,19	4 »	— 0,67
5 »	+ 0,20	5 »	— 0,68
6 »	+ 0,22	1 1/2 Std.	— 0,71
7 »	+ 0,21	2 »	— 0,75
10 »	+ 0,21	3 »	— 0,75

Tabelle Nr. 5.

Wolfram.

Ausgangspotentiale: — 0,43 + 0,19

Zeit	Aktivierung in Kalilauge 1:3	Zeit	Passivierung in Eisenchloridlös. 1:5
1/2 Min.	+ 0,09	1/2 Min.	— 0,19
1 »	+ 0,17	1 »	— 0,79
2 »	+ 0,21	2 »	— 0,89
3 »	+ 0,22	3 »	— 0,97
4 »	+ 0,22	4 »	— 0,99
5 »	+ 0,22	7 »	— 0,99
6 »	+ 0,23	10 »	— 1,00
		60 »	— 1,03

Untenstehend gebe ich dann weiter 4 Tabellen, in welchen die Werte angegeben sind, welche beim Aktivieren bez. Passivieren in verschiedenen Lösungsmitteln in bestimmten Zeiten erhalten wurden. Wie man sieht, wirkt Kalilauge besonders energisch aktivierend auf beide Metalle und zwar hauptsächlich deshalb, weil Kalilauge die Oberfläche reinigt, dadurch, dass die Metalle sich zu Molybdaten bez. Wolframaten in der alkalischen Flüssigkeit auflösen. Die Menge, die in Lösung geht, ist allerdings sehr gering und auch an der Oberfläche der Metalle ist mit dem Auge eine Veränderung nicht zu bemerken. Ich stelle mir die Sache so vor, dass der Sauerstoff, welcher die Passivität der Metalle bedingt, zur Säure- bez. Salzbildung verbraucht wird.

Molybdän.

Tabelle Nr. 6.

1. Aktivierung.

Potential vor dem Versuch	Art der Behandlung	Zeit	Potential nach dem Versuch
— 0,41	mit konz. Kalilauge	4 Std.	+ **0,44**
— 0,67	Kathode in Chlorammonlösung	5 Min.	+ 0,35
— 0,57	mit Ammoniaklösung	24 Std.	+ 0,03
— 0,85	Kathode in starkgekühlte KOH	2 Min.	+ **0,46**
— 0,61	mit alkalischer Formaldehydlösung	5 Min.	— 0,03
—	abgeschliffen	—	+ 0,03

Tabelle Nr. 7.

2. Passivierung.

Potential vor dem Versuch	Art der Behandlung	Zeit	Potential nach dem Versuch
— 0,05	mit Salpetersäure 40%	2 Min,	— 0,66
— 0,32	Anode in Cyankalilösung	5 «	— 0,74
— 0,54	Anode in Rhodankalilösung	5 «	— 0,73
+ 0,44	mit konz. Chromsäure	14 Std.	— **0,94**
— 0,03	mit Rhodanwasserstoffsäure	2 «	— 0,53
— 0,22	mit Salzsäure 20%	14 «	— 0,57
— 0,30	mit Schwefelsäure 19%	14 «	— 0,54
+ 0,20	mit Ammonpersulfat	2½ «	— 0,73
— 0,01	mit Eisenchlorid 16%	30 Min.	— 0,76

Wolfram.

Tabelle Nr. 8.

1. Aktivierung.

Potential vor dem Versuch	Art der Behandlung	Zeit	Potential nach dem Versuch
— 0,49	mit konz. Kalilauge	4 Std.	+ 0,30
— 0,78	Kathode in Kalilauge	5 Min.	+ 0,01
— 0,56	« « Chlorammonlösung	5 «	+ 0,04
— 0,18	« « starkgekühlter KOH	2 «	+ 0,34
— 0,11	mit alkalischer Formaldehydlösung	5 «	+ 0,08
—	abgeschliffen	—	— 0,01

Tabelle Nr. 9.

2. Passivierung.

Potential vor dem Versuch	Art der Behandlung	Zeit	Potential nach dem Versuch
— 0,13	mit Salpetersäure 40%	2 Min.	— 0,93
— 0,25	Anode in Cyankalilösung	5 «	— 0,96
+ 0,01	« « Rhodankalilösung	5 «	— 0,91
+ 0,15	mit konz. Chromsäure	14 Std.	— 1,16
— 0,04	mit Rhodanwasserstoffsäure	2 «	— 0,45
+ 0,30	mit Salzsäure 20%	14 «	— 0,58
+ 0,25	mit Schwefelsäure 16%	30 Min.	— 0,64
+ 0,04	mit Ammonpersulfat	2 Std.	— 0,92
— 0,51	mit Eisenchlorid 16%	30 Min.	— 1,08

Zu obigen Tabellen wäre noch zu merken, dass der Grenzwert, der sich beim Aktivieren z. B. mit Kalilauge ergibt, beinahe immer derselbe ist, ganz gleichgültig, ob man das Metall einfach in die Flüssigkeit eintaucht, oder ob man dasselbe mit einer fremden elektromotorischen Kraft in derselben Flüssigkeit kathodisch aktiviert. Nur verläuft in letzterem Falle der Aktivierungsprozess sehr viel schneller, als in ersterem, offenbar deshalb, weil die auf der Metalloberfläche sich entladenden Wasserstoff- bez. Rationen, sofort mit dem die Passivität bedingenden Sauerstoff in Reaktion treten. Als auffallend muss es bezeichnet werden, dass Molybdän und Wolfram sowohl durch Salzsäure, als auch durch Schwefelsäure passiviert werden, während dieselben Reagentien auf das Chrom ziemlich energisch aktivierend wirken. Eine Erklärung für diese Erscheinung ist nicht leicht zu finden. Man kann annehmen,

dass der in den Säuren aufgelöste Sauerstoff energischer passivierend wirkt, als der Luftsauerstoff; in diesem Falle wären also nicht die Säuren selbst die wirkenden Agentien. Möglicherweise spielen indessen auch Verunreinigungen eine Rolle; ganz rein erhält man die Metalle ja nie und sind bei diesen sehr schwer schmelzbaren Metallen kleine Mengen von Siliciden und vielleicht auch Nitriden niemals ganz auszuschliessen.

Ich habe nun untersucht, wie sich Molybdän und Wolfram in einigen Säuren von verschiedener Konzentration verhalten und habe konstatieren können, dass auch hier das Verhalten ein von Chrom vollständig abweichendes ist, wie dies aus den unten folgenden Tabellen hervorgeht:

Wolfram.

Tabelle Nr. 10.

Vor jedem Versuch in Eisenchlorid passiviert auf — 0,71 Volt.

$^1/_{10}$ n. Schwefelsäure Stromstärke: 0,25 Amp.		$^1/_1$ n. Schwefelsäure Stromstärke: 0,25 Amp.		3× n. Schwefelsäure Stromstärke: 0,25 Amp.	
Zeit	Potentialsprung	Zeit	Potentialsprung	Zeit	Potentialsprung
1 Min.	— 0,08	1 Min.	— 0,07	1 Min.	— 0,12
2 «	— 0,07	2 «	— 0,07	2 «	— 0,07
3 «	— 0,06	3 «	— 0,07	3 «	— 0,051
4 «	— 0,06	5 «	— 0,07	4 «	— 0,07
5 «	— 0,05	10 «	— 0,07	5 «	— 0,07
10 «	— 0,04			10 «	— 0,07

Tabelle Nr. 11.

Vor jedem Versuch in Eisenchlorid passiviert auf — 0,71 Volt.

2× n Citronens. Stromstärke: 0,1 Amp.		$^1/_1$ n Citronens. Stromstärke: 0,06 Amp.		2× n. Citronens. Stromstärke: 0,06 Amp.		$^1/_{10}$ n. Citronens. Stromstärke: 0,06 Amp.	
Zeit	Potentialsprung	Zeit	Potentialsprung	Zeit	Potentialsprung	Zeit	Potentialsprung
1 Min.	— 0,21	1 Min.	— 0,17	1 Min.	— 0,20	1 Min.	— 0,12
2 «	— 0,15	2 «	— 0,10	2 «	— 0,18	2 «	— 0,07
3 «	— 0,14	3 «	— 0,03	3 «	— 0,18	3 «	— 0,06
4 «	— 0,13	4 «	— 0,07	4 «	— 0,17	4 «	— 0,05
5 «	— 0,11	5 «	— 0,08	5 «	— 0,13	5 «	— 0,03
6 «	— 0,11			6 «	— 0,13	6 «	— 0,01
10 «	— 0,12					10 «	— 0,01

Tabelle Nr. 12.

Vor jedem Versuch in Eisenchlorid passiviert auf — 0,71 Volt.

3× n Schwefelsäure Stromstärke: 0,06 Amp.		1/1 n. Schwefelsäure Stromstärke: 0,06 Amp.		1/10 n. Schwefelsäure Stromstärke: 0,06 Amp.	
Zeit	Potentialsprung	Zeit	Potentialsprung	Zeit	Potentialsprung
1 Min.	— 0,15	1 Min.	— 0,11	1 Min.	— 0,11
2 «	— 0,12	2 «	— 0,08	2 «	— 0,08
3 «	— 0,10	3 «	— 0,07	3 «	— 0,07
4 «	— 0,09	4 «	— 0,06	4 «	— 0,06
5 «	— 0,08	5 «	— 0,07	5 «	— 0,04
6 «	— 0,07	6 «	— 0,07	6 «	— 0,04
10 «	— 0,07			8 «	— 0,05

Molybdän.

Tabelle Nr. 13.

Vor jedem Versuch in Eisenchlorid passiviert auf — 0,69 Volt.

ca. 1/300 n. Schwefels. Stromstärke: 0,1 Amp.		16% Schwefelsäure Stromstärke: 0,25 Amp.		96% Schwefelsäure Stromstärke: 0,25 Amp.	
Zeit	Potentialsprung	Zeit	Potentialsprung	Zeit	Potentialsprung
1 Min.	— 0,22	1 Min.	— 0,36	1 Min.	— 0,30
2 «	— 0,19	2 «	— 0,31	2 «	— 0,30
3 «	— 0,19	3 «	— 0,26	3 «	— 0,30
4 «	— 0,19	4 «	— 0,25	5 «	— 0,27
5 «	— 0,19	5 «	— 0,23	10 «	— 0,30
6 «	— 0,19	6 «	— 0,23		
7 «	— 0,18	7 «	— 0,23		
8 «	— 0,18	10 «	— 0,23		
10 «	— 0,17				

Beim Chrom erfolgt, wie man oben gesehen, die Aktivierung um so schneller bez. so energischer, je grösser die Konzentration der Säure ist. Bei Molybdän und Wolfram ist die Konzentration der Säure kaum von Einfluss. Die Erklärung dürfte nun in dem verschiedenen Verhalten dieser Metalle bei Berührung mit Säuren liegen Das Chrom wird dabei aktiv, es wird also die durch die kathodische Polarisation erreichte Aktivität vergrössert, oder doch wenigstens nicht verringert Bei Molybdän und Wolfram ist es umgekehrt. Die durch die kathodische Polarisation erreichte Aktivität wird verringert, oder doch kompensiert, durch den passivierenden Einfluss der Säure und zwar in umso höherem Masse, je konzentrierter die Säure ist.

Uran.

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass Molybdän und Wolfram in Bezug auf ihr elektromotorisches Verhalten dem Chrom so nahe stehen, schien es interessant, auch das Uran in dieser Richtung zu untersuchen. Es stand mir, wie schon in der Einleitung bemerkt, ein schönes grosses, sehr reines Stück zur Verfügung Dasselbe zeigte auf frischer Fläche gegen normales Chlorkalium einen Potentialsprung von + 0,19 Volt. Ich habe alle üblichen Mittel angewendet, um das mir zur Verfügung stehende Element zu aktivieren bez. zu passivieren, jedoch ohne jeden Erfolg. Das Potential blieb vollkommen unverändert auf derselben Höhe. Es gehört demnach das Uran zu den Elementen, deren Potentialsprung unveränderlich ist, ähnlich wie das Zink. Hittorfs Vermutung, dass das Uran besonders interessante, dem Eisen und Chrom analoge Erscheinungen zeigen würde, hat sich durch die Untersuchung nicht bestätigt.

Vanadin und Niob.

Diese beiden fünfwertigen Metalle, die mir in besonders schönen und reinen Stücken zur Verfügnng standen, zeigen wiederum eine sehr grosse Veränderlichkeit in Bezug auf den Potentialsprung, wie dies aus den unten stehenden 4 Tabellen zu ersehen ist:

Niobium.

Tabelle Nr. 14.

1. Aktivierung.

Potential vor dem Versuch	Art der Behandlung	Zeit	Potential nach dem Versuch
— 0,70	mit Kalilauge 25%	1 Min.	— 0,08
— 0,68	mit Ammoniak 10%	3 «	+ 0,05
— 0,96	mit konz. Kalilauge	10 Std.	+ 0,77
— 0,23	Kathode in Kalilauge	3 Min.	+ 0,62
— 0,30	« « Ammonchlorid	3 «	+ 0,69
—	abgeschliffen	—	+ 0,42

Tabelle Nr. 15.

2. Passivierung.

Potential vor dem Versuch	Art der Behandlung	Zeit	Potential nach dem Versuch
— 0,11	mit Salpetersäure 40%	5 Min.	— 0,96
+ 0,51	mit konz. Chromsäure	14 Std.	— 1,68
+ 0,71	mit Ueberchlorsäure	1 «	— 0,34
— 0,01	Kaliumpermanganat (+H_2SO_4)	1 «	— 1,19
+ 0,34	mit Ceriammonnitrat	5 «	— 1,12
— 0,31	mit Rhodanwasserstoffsäure	10 Min.	— 0,77
— 0,46	Anode in Cyankalium	2 «	— 1,09
+ 0,21	« « Chromsäure	8 «	— 1,42
— 0,12	mit Schwefelsäure 16%	10 «	— 0,49
+ 0,09	Anode in Salzsäure	2 «	— 1,66

Potentialsprünge frischer Stücke: — 0,13; — 0,44 Volt.

Vanadin.

Potentialsprung des frischen Stückes: — 0,41 Volt.

Tabelle Nr. 16.

1. Aktivierung.

Potential vor dem Versuch	Art der Behandlung	Zeit	Potential nach dem Versuch
— 0,41	mit konz. Kalilauge	18 Std.	+ 0,34
— 0,56	Kathode in Chlorammon	2 Min.	+ 0,15
— 0,43	« « Citronensäure	2 «	— 0,01
— 0,88	« « Kalilauge	10 «	+ 0,43
+ 0,43	« « «	10 «	+ 0,46

Tabelle Nr. 17.

2. Passivierung.

Potential vor dem Versuch	Art der Behandlung	Zeit	Potential nach dem Versuch
+ 0,15	mit konz. Salpetersäure	2 Sek.	— 0,56
— 0,44	mit Chromsäure 20%	30 Min.	— 0,81
— 0,31	mit Schwefelsäure 16%	10 «	— 0,48
+ 0,20	mit konz. Chromsäure	9 Std.	— 0,88
+ 0,19	Anode in Chromsäure	10 Min.	— 0,92
+ 0,33	« « Rhodankali	5 «	— 0,54
+ 0,32	« « Cyankali	5 «	— 0,62
+ 0,01	« « Salzsäure	1 «	— 0,66
+ 0,10	« « Salpetersäure	3 «	— 0,76

Zu obigen Tabellen wäre zu bemerken, dass beide Metalle durch chemische Agentien nur sehr schwierig angegriffen werden und eine polierte Oberfläche, selbst nach öfterer Behandlung mit oxydierenden Agentien, sich vollkommen glänzend erhält; nur bei Niob war nach längerer Behandlung ein eigentümlich bläulicher Anflug wahrzunehmen. Dieser Ueberzug der offenbar von einer Oxydhaut herrührt, beeinflusst das elektromotorische Verhalten des Metalles nicht im mindesten und es verschwand der Anflug nicht beim kathodischen Aktivieren in Kalilauge.

Das Niob ist deshalb besonders interessant, weil die Differenz zwischen aktivsten und passivsten Wert grösser ist, als bei irgend einem andern der untersuchten Metalle. Wenn man zwei Stücke Niob, das eine aktiviert, dass andere passiviert, mit den beiden Elektroden in verdünnter Schwefelsäure verbindet und die beiden in Chlorkalilösung eintaucht, so tritt an dem mit dem aktiven Metallstück verbundenen Platinblech momentan lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, die allerdings nach sehr kurzer Zeit aufhört. Eine Kette: Nb H_2 Cr O_4 | K O H Nb zeigt im Moment des Stromstosses eine Spannung von 2,4 Volt, die infolge der Polarisation ebenfalls sehr rasch zurückgeht. Entsprechend der von Nernst für Platinelektroden entwickelten Vorstellung kann man sich auch hier denken, dass das Metall im Oxydationsmittel sich mit Sauerstoff belädt und zwar unter einem für das Oxydationsmittel charakteristischen Druck. Erwähnenswert ist, dass beim Niob das Potential über das bei Platin in Chromsäure meistens beobachtete von — 1,4 Volt beträchtlich hinausgeht.

Tantal.

Ein Stückchen von metallischem Tantal, das durch Reduktion von Tantalsäure mit Mischmetall erhalten worden war, eignet sich nicht zum Studium des elektromotorischen Verhaltens, da es vollkommen von Schlacke des zusammengeschmolzenen Ceritoxydes durchsetzt war. Das Metallstückchen zeigte auf frischem Bruch einen Potentialsprung von etwa — 0,5 Volt.

Ruthenium.

Dieses Metall schliesst sich in Bezug auf das elektromotorische Verhalten an die vorher behandelten Metalle an. Es lässt sich sowohl aktivieren, als auch passivieren, wenn auch die höchsten erreichten Potentialsprünge weiter unter den Werten bleiben, die bei den oben beschriebenen fünf Metallen erreicht wurden. In nachfolgender Tabelle sind die beobachteten Werte wiedergegeben; wie man sieht, beträgt die Differenz zwischen aktivsten und passivsten Zustande — 0,86 Volt Ruthenium behält den einmal angenommenen Zustand ziemlich lange bei; es erfolgt auch die Einstellung auf den Mittelwert ziemlich langsam

Potential des frischen Stückes: — 0,66 Volt.

Tabelle Nr. 18.

1. Aktivierung.

Potential vor dem Versuch	Art der Behandlung	Zeit	Potential nach dem Versuch
— 0,66	Kathode in Schwefelsäure 1 A.	10 Min.	— 0,62
— 0,97	« « Citronensäure «	10 «	— 0,53
— 0,96	« « « «	20 «	— **0,35**
— 0,72	« « Kalilauge 0,5 A.	10 «	— 0,44

Tabelle Nr. 19.

2. Passivierung.

Potential vor dem Versuch	Art der Behandlung	Zeit	Potential nach dem Versuch
— 0,72	mit rauchender Salpetersäure	1 Min.	— **1,21**
— 0,44	mit konz. «	1 «	— 0,92
— 0,79	Anode in Salpetersäure 1 A.	5 «	— 1,04
— 0,80	Bromwasser	2 «	— 1,02
— 0,67	mit Chromsäure	10 «	— 0,99

Eisen, Nickel und Kobalt

Obwohl bereits verschiedene Untersuchungen über das elektromotorische Verhalten der Eisengruppe vorliegen, bestehen doch gerade in dieser Gruppe viele Unsicherheiten und Unklarheiten. Von keinem der drei Metalle ist das wahre

Potential mit Sicherheit bekannt, zwei Messungen welche am Kobalt ausgeführt worden sind, zeigen ganz verschiedene Resultate. Neumann[1] fand nämlich gegen eine normale Kobaltsulfatlösung einen Potentialsprung von — 0,019 Volt; Le Blanc[2] dagegen fand den Wert zu etwa + 0,17. Beim Nickel existiert nur eine Messung von Neumann, welcher das Potential Ni | $^1/_1$ e Ni SO_4 zu — 0,022 bestimmte, dabei aber angibt, dass nur mit grosser Schwierigkeit Elektroden herzustellen seien, welche diesen Wert bei der Messung ergeben. Ich habe gefunden, dass dieser Wert für das Nickel viel zu niedrig ist und dasselbe gilt auch vom Eisen, das nur bei sorgfältiger Messung viel höhere Werte lieferte, als die in den Lehrbüchern angeführte, von Neumann herrührende Zahl von + 0,093 Volt. Der Grund für diese Unsicherheit ist der Hauptsache nach darin zu suchen, dass die genannten Metalle äusserst empfindlich sind, sowohl gegen die Luft, als auch gegen gelösten Sauerstoff und dass die wahren Potentiale, welche sorgfältig gereinigte Oberflächen im ersten Moment zeigen, bei der Einwirkung der Luft geradezu rapid zurückgehen. Ich habe besonders das Nickel in dieser Hinsicht einer sehr eingehenden Untersuchung unterworfen und möchte zunächst die Versuche beschreiben, die ich mit diesem Metall ausgeführt habe, weil dieselben am besten geeignet sind, Licht auf diese komplizierten Verhältnisse zu werfen

Ein Stück von sehr reinem Nickel zeigte zunächst einen Potentialsprung von — 0,26 Volt gegen normal Nickelsulfat, von — 0,30 gegen normale Chlorkaliumlösung. Es wurde nun zunächst versucht, diesen Stab mechanisch zu reinigen in der Weise, dass der, bei der Messung in den Elektrolyten eintauchende Teil seiner Oberfläche vor der Messung auf einer schnellrotierenden Schmirgelscheibe sorgfältig abgeschliffen wurde. Es stellte sich heraus, dass nach jedesmaligem Abschleifen das Potential bedeutend in die Höhe gegangen war, allerdings konnte ein konstanter Wert nach dieser Methode nicht erhalten werden. Die Messungen ergaben Zahlen die

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 14 p. 193 (1894)
[2] „ „ „ Bd. 8 p. 309
„ „ „ Bd. 12 (1893).

zwischen —0,2 und einer höchsten Grenze von +0,21 (für Nickelsulfat) schwankten. Bei wiederholten Versuchen war bald zu bemerken, dass der Wert um so niedriger ausfiel, je längere Zeit verging zwischen dem Abreiben der Oberfläche und der Messung. Diese Zeit wurde deshalb möglichst abgekürzt in der Weise, dass die Drehbank direkt neben dem Messapparat aufgestellt und der Nickelstab nach dem Abschleifen mit möglichster Beschleunigung in den Elektrolyten hineingebracht wurde. Auf diese Weise wurde der oben angegebene höchste Wert erhalten. Lässt man den frisch abgeschliffenen Nickelstab auch nur eine halbe Minute an der Luft liegen, so ist sein Potential schon bedeutend gesunken und zwar im allgemeinen um etwa 0,3 Volt. Die Tatsache, welche ich bei Chrom und bei Niob festgestellt habe, gilt also auch für das Nickel: Die Luft ist ein ausserordentlich energisch und rapide wirkendes Passivierungsmittel.

Eine Beobachtung, die bei diesen Versuchen häufig zu machen, aber nicht vollständig aufzuklären war, möchte ich an dieser Stelle ebenfalls erwähnen. Die Geschwindigkeit, mit der die Luft passivierend wirkt, ist sehr verschieden und hängt von Umständen ab, die nicht völlig festgestellt werden konnten. Soviel kann man indessen sagen, dass das Nickel in reiner trockener Luft bei hohem Barometerstand viel länger aktiv bleibt, als in feuchter Luft und bei tiefem Barometerstand. Was eben vom Nickel gesagt wurde, gilt mutatis mutandis auch für die beiden andern Metalle dieser Gruppe. Ein sehr reines nach der Methode von Goldschmidt dargestelltes Eisen, zeigte eine überaus grosse Luftempfindlichkeit. Die Potentialwerte, die ich mit diesem Material erhielt, waren dieselben wie die mit Stahl erhaltenen. Der Kohlenstoffgehalt des Eisens beeinflusst also nicht die Potentialwerte, wohl aber die Beständigkeit derselben, was übrigens schon von früheren Beobachtern [1]) festgestellt wurde. Ein blanker Stahlstab zeigt nach längerem Liegen an der Luft ein Potential von +0,01 Volt. Durch Abschleifen konnte ich dieses Potential auf +0,25 Volt in die Höhe bringen. Diese Messungen erfolgten

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie. 9. p. 442. 1903.

gegen normale Ferrosulfatlösung. Da der Stahl seinen Zustand länger beibehält als das Nickel, so sind die Messungen hier leichter auszuführen.

Ich möchte vorschlagen, diejenigen Potentialsprünge, auf welche sich die Metalle beim Liegen an der Luft einstellen, die «Lufpotentiale» zu nennen und werde mich dieses Ausdrucks auch im folgenden bedienen. Diese wichtigen Werte stellen sich übringens nicht nur in Luft, sondern vielfach auch in Flüssigkeiten ein, welche Luft gelöst enthalten Sie sind nicht völlig, aber doch ziemlich konstante Grössen, die mit der Oberflächenbeschaffenheit der Metalle und der Beschaffenheit der Luft, sowie auch mit der Temperatur etwas variiren. Ich werde weiter unten darauf bezügliche Zahlenwerte bringen.

Wie bei den oben schon beschriebenen Metallen habe ich kein Mittel unversucht gelassen, die höchsten, also die dem wahren Lösungsdruck entsprechenden Potentialsprünge zu erhalten. Die besten Resultate erhielt ich auf folgende Weise: Es wurden Platinspitzen, oder Stäbe der betreffenden Metalle in einer ammoniakalischen Sulfatlösung nach den Vorschriften der Elektroanalyse mit einer Metallschicht überzogen, dann sorgfältig abgespült und in sehr reines Wasser gehängt, in dem sich ausserdem ein Platinblech befand. Die Aktivierung geschah nun in der Weise, dass unter Benutzung des Metalls als Kathode und des Platins als Anode ein Strom hindurchgeschickt wurde, derart, dass soeben das Auftreten von Gasbläschen zu bemerken war. Die dazu aufgewendete Spannung betrug 60 Volt, die Stromstärke weniger als 1 Milli-Ampère. Nach 30 Minuten langer Elektrolyse wurden dann die Potentialsprünge möglichst schnell gemessen. Die Verwendung reinen Wassers hat den Vorteil, dass man die Metalle nach dem Aktivieren nicht abzuspülen braucht Die durch zahlreiche Versuche erhaltenen höchsten Werte waren folgende:

$$Fe \mid Fe\,SO_4 = +0{,}38 \text{ Volt}$$
$$Ni \mid Ni\,SO_4 = +032 \quad ,,$$

Es liegt natürlich der Gedanke nahe, dass bei diesen Potentialwerten der Wasserstoff eine Rolle spielt. Dagegen spricht jedoch, dass die Differenz zwischen diesen Werten und den durch mechanische Reinigung erhaltenen höchsten Werten

bei beiden Metallen so ziemlich dieselben sind; ausserdem ist die Differenz auch verhältnissmässig nicht sehr gross. Würde der Wasserstoff bei der Ausbildung dieser hohen aktiven Potentiale eine Rolle spielen, so müsste der Potentialsprung von der Natur des Metalles bis zu einem gewissen Grad unabhängig sein, was offenbar nicht der Fall ist. Auch dürfte es kaum möglich sein, durch Wasserstoffbeladung so hohe Potentiale zu erzielen, wie dies bei meinen Versuchen der Fall war. Eine platinierte Platinspitze stellte sich bei gleicher Behandlung maximal auf ein Potential von — 0,32 Volt ein.

Fällt die Aktivierung in destilliertem Wasser aus, d. h. bringt man die frisch niedergeschlagenen Metalle sofort zur Messung, so bekommt man Zahlen, die nur wenig unter den oben angegebenen liegen. Ich habe die zwei Metalle, Eisen und Nickel, in ihren Sulfatlösungen mit frischen Metallschichten elektrolytisch überzogen unter Anwendung einer Spannung von 8 Volt und dann sofort gegen die neutralen normalen Sulfatlösungen gemessen. Die Werte waren folgende:

$$Ni \mid Ni\,SO_4 = +0{,}29 \text{ Volt}$$
$$Fe \mid Fe\,SO_4 = +0{,}34 \quad ,,$$

Diese Werte liegen also den oben angegebenen sehr nahe. Durch zwei ganz unabhängige Methoden gelangt man also zu fast denselben Zahlen. Es dürften also die bis jetzt angegebenen Potentialwerte durch meine Zahlen zu ersetzen sein, mit dem Vorbehalt jedoch, dass jene Zahlen Minima sind und dass es nicht ausgeschlossen erscheint, dass die wahren Werte um einige hundertel Volt höher liegen.

Das Kobalt verlangt eine besondere Beschreibung, da bei diesem Metall die Methoden zur Erreichung des höchsten Potentialsprungs scheiterten, weil es empfindlich gegen die Luft ist und nach der Aktivierung, bei Gegenwart von freiem Sauerstoff, das wahre Potential fast momentan auf das Luftpotential zurückgeht. Nach dem Aktivieren in reinem Wasser erreichte ich einen Potentialsprung von + 0,07 Volt und denselben Wert erhielt ich auch, als bei einer Spannung von 8 Volt ein Kobaltstab in einer Kobaltsulfatlösung elektrolytisch überzogen und dann sofort gegen normales Kobaltsulfat gemessen wurde. Durch Abschleifen eines Kobaltstabes, der

zunächst ein Luftpotential von — 0,24 Volt zeigte, kam ich nur zu einem Potentialsprung von — 0.01 Volt, der beim Liegen an der Luft nach wenigen Sekunden wieder auf — 0,2 Volt zurückgegangen war. Alle Werte von Kobalt sind offenbar viel zu niedrig; sie liegen unter dem von Le Blanc angegebenen Wert von + 0,17 Volt, während meine für Eisen und Nickel erhaltenen höchsten Werte weit über denjenigen liegen, die nach der Le Blanc'schen Methode zu erhalten sind. Ich habe, um diese scheinbaren Anomalien aufzuklären, auch genau nach den Vorschriften von Le Blanc gearbeitet, die bekanntlich darin bestehen, dass man eine normale Sulfatlösung bei der Zersetzungsspannung eine Zeit lang elektrolysiert und sodann ohne Unterbrechung des Stroms den Potentialsprung des kathodisch niedergeschlagenen Metalles misst. Bei Eisen und Nickel erhält man auf diese Weise äusserst schwankende Werte; der beim letzeren Metall erhaltene höchste Wert betrug + 0,23 Volt. Bei Kobalt erhielt ich + 0,17 Volt, welch letztere Zahl mit der Le Blanc'schen übereinstimmt. Es ist auffallend, dass die Le Blanc'sche Methode, die bei andern Metallen so vorzügliche Dienste leistet, bei den Metallen der Eisengruppe versagt. Der Grund dafür liegt in einer passivierenden Wirkung der Schwefelsäure, welche beim Arbeiten nach Le Blanc stets, wenn auch nur in kleinen Mengen, entstehlt. Bis auf weiteres ist für das Kobalt der Le Blanc'sche Wert von + 0,17 Volt als der richtigste anzunehmen, weil er der bis jetzt erreichte Maximalwert ist.

Die Tatsache, dass freie Schwefelsäure das Luftpotential der Metalle der Eisengruppe herunterdrückt, ist nicht zu erklären; dasselbe findet übrigens auch bei Molybdän, Wolfram, Vanadin, Niob statt, nur Chrom bildet eine Ausnahme. Man kann diese Wirkung der Schwefelsäure leicht in der Weise demonstrieren, dass man beispielsweise nach der Messung des Potentialsprungs von Nickel, dem Elektrolyten einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zusetzt. Das Potential geht dann momentan um mehrere Zehntel Volt zurück. Die Potentialsprünge dieser Metalle gegen verdünnte Schwefelsäure tragen den Charakter von Oxydationspotenzialen, wie aus folgenden Messungen hervorgeht, denen ich zum Vergleich noch die

Werte hinzufüge, welche gegen denselben Elektrolyten für Mangan, Zink und Platin erhalten wurden:

Eisen	+ 0,03	gegen 16 proc Schwefelsäure.
Nickel	— 0,25	
Kobalt	— 0,15	
Mangan	+ 0,58	
Zink	+ 0,51	
Platin	— 1,60	

Diese Werte gewinnen an Interesse, wenn man sie vergleicht mit anderen Zahlen, die direkt gegen das betreffende Agens gemessen wurden. Eine Reihe von derartigen Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle Nr. 20.

Metall	KOH 1:3	H_2CrO_4 30%	H_2SO_4 16%	HNO_3 34,9%
Eisen	— 0,20	— 1,45	+ 0,03	— 0,61
Nickel	— 0,13	— 1,27	— 0,25	— 0,50
Kobalt	— 0,25	— 0,73	— 0,15	— 0,50
Mangan	— 0,25	+ 0,29	+ 0,58	+ 0,27
Kupfer	— 0,08	— 0,86	—	—
Aluminium	+ 1,17	— 0,36	—	—
Zink	+ 1,03	+ 0,14	+ 0,51	+ 0,37
Platin	+ 0,04	— 1,49	— 1,60	—

Metall	Anodisch gegen Cyankali (4 Volt)	Anodisch gegen Rhodankali (4 Vt.)	Anodisch gegen Salzsäure (4 Volt)
Eisen	— 1,52	— 0,23	— 1,25
Nickel	— 1,66	— 0,68	— 0,60
Kobalt	— 1,56	— 0,46	— 0,62
Mangan	—	+ 0,32	—
Zink	+ 0,03	+ 0,03	—

Es wäre kurz zu bemerken, dass die Metalle vor der Messung zwei Stunden mit dem betreffenden Agens schon in Berührung blieben, um einigermassen konstante Werte zu erhalten. Die Messungen wurden hauptsächlich deshalb ausgeführt, weil von Fredenhagen vorgeschlagen worden ist,

bei der Beurteilung der Passivierbarkeit direkt gegen die betreffenden Agentien zu messen. Es hat sich aber herausgestellt, dass diese Methode nicht gestattet, Schlüsse über den Grad der Passivierbarkeit zu ziehen, ja dass sie sogar manchmal in rein qualitativer Hinsicht versagt. Es wäre bei dieser Gelegenheit hervorzuheben, dass das Charakteristikum des passiven und aktiven Zustandes darin liegt, dass derselbe eine Zeit lang andauert und darüber geben Messungen nach Fredenhagen's Vorschlag naturgemäss keinen Aufschluss. Es zeigt ja z. B. auch Zink gegen verschiedene Agentien gemessen ganz verschiedene Werte, weil die Oxydations- bez. Reduktionspotentiale hier mit in die Erscheinung treten. Ich habe, wie man sieht auch das Mangan mit in die Tabelle aufgenommen Dasselbe stand mir in einem sehr reinen Stück zur Verfügung. Es verhält sich wie man sieht im allgemeinen dem Zink analog; es gehört zu den Metallen, von unveränderlichem Potential und sein Potentialsprung gegen normale Manganchlorürlösung beträgt + 0,82 Volt.

In den nachfolgenden Tabellen endlich, gebe ich eine Reihe von Potentialmessungen, welche nach der Behandlung mit verschiedenen Agentien gegen die Normallösungen der betreffenden Metallsulfate erhalten wurden:

Tabelle Nr. 21.

Fe | Fe SO_4

Luftpotential = + 0,01

Potential vor dem Versuch	Art der Behandlung	Zeit	Potential nach dem Versuch
+ 0,01	Kathode in Kalilauge	10 Min.	— 0,06
— 0,06	mit konz. Chromsäure	3 Tage	— 0,03
+ 0,01	Anode in Rhodankali	5 Min.	— 0,01
— 0,03	« « Cyankali	5 «	— 0,06
+ 0,01	mit Kalilauge 25%	5 «	— 0,06
+ 0,35	elektrolyt. überz. Fe Anode in KOH	30 «	— 0,06
+ 0,01	« « « Anode in H_2O (60 Volt)	30 «	— 0,16

Tabelle Nr. 22.

Ni | Ni SO_4

Luftpotential: — 0,26

Potential vor dem Versuch	Art der Behandlung	Zeit	Potential nach dem Versuch
— 0,26	Kathode in Kalilauge	4 Min.	— 0,13
— 0,13	mit konz. Chromsäure	18 Std.	— 0,62
— 0,14	Anode in Rhodankali	3 Min.	— 0,20
— 0,20	« « Cyankali	3 «	— 0,21

Tabelle Nr. 23.

Co | Co SO_4

Luftpotential: — 0,24

Potential vor dem Versuch	Art der Behandlung	Zeit	Potential nach dem Versuch
— 0,24	Kathode in Kalilauge	4 Min.	— 0,04
— 0,22	mit konz. Chromsäure	18 Std.	— 0,35
— 0,29	Anode in Rhodankali	3 Min.	— 0,17
— 0,30	« « Cyankali	3 «	— 0,20

Zu diesen Tabellen ist wenig zu bemerken; konzentrierte Chromsäurelösung wirkt auf Kobalt und Nickel stark passivierend, während das Eisen einen Potentialsprung annimmt, der vom Luftpotential nur wenig verschieden ist. Auf die anodische Behandlung in Kalilauge und in destilliertem Wasser werde ich noch zurückkommen.

Ueberblickt man die oben geschilderten Beobachtungen, so kommt man zunächst zu dem Schluss, dass eine Passivierung nur dann stattfindet, wenn in irgend welcher Form Sauerstoff zugegen ist. Als besonders wertvolle Erkenntnis ist die Tatsache zu betrachten, dass auch der zweiatomige Sauerstoff sowohl in gasförmigem Zustand als auch in gelöster Form passivierend wirkt. Zweifellos muss man demnach den Sauerstoff als die Ursache der Passivität der Metalle betrachten und es fragt sich nur noch, in welcher Weise dieses Element die besprochenen eigentümlichen Erscheinungen hervorruft.

Die älteste Hypothese, welche eine schützende Oxydhaut annimt, ist ohne weiteres zu verwerfen. Eine solche Oxydhaut müsste, wie schon eingangs erwähnt, höchst merkwürdige Eigenschaften haben. Ein Umstand, der die Annahme einer Oxydhaut direkt widerlegt, ist das Verhalten der Metalle gegen Luft Ein passives Metall stellt sich an der Luft auf seinen Mittelwert, d. h. auf sein Luftpotential ein. Man müsste also annehmen, dass jene hypothetische Oxydhaut durch den Luftsauerstoff teilweise reduziert wird, oder auf irgend eine andere Weise ihre Eigenschaften teilweise einbüsst, was doch im höchsten Grade unwahrscheinlich ist. Auch Hittorf hat schon eine Reihe von Gründen angeführt, die gegen die Annahme einer Oxydhaut sprechen. Es wurde schon eingangs erwähnt, dass Fredenhagen das Problem der Passivität des Eisens auf dasjenige der Ausbildung von Gasbeladungen an angreifbaren Elektroden zurückzuführen versucht hat. Er hat eine Eisenspitze in Schwefelsäure, ferner auch in Salpetersäure und Kalilauge anodisch polarisiert unter Einschaltung steigender Polarisationsspannungen und gleichzeitiger Messung der Stromstärken zwischen Eisenanode und platinierter Platinkathode und der Potentialsprünge der Eisenelektrode gegenüber der Kalomelelektrode. Er fand dabei sehr interessante Kurvenbilder und konnte feststellen, dass von einem gewissen Potential der Eisenelektrode (von — 0,28) an, die Stromstärke ziemlich plötzlich auf Null herabsinkt und der noch bestehende Resttrom allein durch Abscheidung von Anionen der Säure unterhalten wird. Eisenionen gehen nicht mehr in Lösung, die Elektrode ist unangreifbar geworden durch die anodische Polarisation. Fredenhagen kommt also zu dem Schluss, dass es sich um eine Gasbeladung handelt und zwar schliesst er auf Beladung mit Stickoxyden und erklärt sich daraus das verschiedene Verhalten von in Schwefelsäure bez. in Salpetersäure passivierten Eisens. Heathcote stellte fest, dass in Salpetersäure passiviertes Eisen diesen Zustand längere Zeit behält. Dies stimmt auch mit meinen Versuchen überein. Fredenhagen konstatierte, dass eine passive Eisenanode in dem Moment, wo sie aus der Schwefelsäure genommen wird, in den aktiven Zustand übergeht und folgerte hieraus, dass die in Salpeter-

und Schwefelsäurelösungen erzielte Passivität wesentlich verschieden ist. — Dieses momentane Aktivwerden der passiven Eisenanode beim Herausnehmen aus der Schwefelsäure rührt aber nach meiner Untersuchung von der aktivierenden Wirkung der hängenbleibenden Schwefelsäure her, die man nicht so schnell wegspülen kann. Ein in Salpetersäure passiviertes Eisen, einen Moment in verdünnte Schwefelsäure gehalten, verliert seine Passivität ebenso rasch. Die Natur der Passivität ist in beiden Fällen sicher die gleiche, wenn auch der Grad und die Beständigkeit verschieden sein mögen.

Auf Grund dieser Untersuchungen ergibt sich folgende Vorstellung über die Rolle, welche der Sauerstoff bei der Passivierung spielt. Sie kommt derjenigen Fredenhagens ziemlich nahe, doch ist sie mit Rücksicht auf die passivierende Eigenschaft der Luft etwas zu modifizieren. Man kommt einer plausiblen Erklärung wohl am nächsten, wenn man annimmt, dass der Sauerstoff sich in dem passivierbaren Metall direkt auflöst, so dass man also ein passiviertes Metall zu betrachten hätte als eine Auflösung von Sauerstoff in dem betreffenden Metall. Es lässt sich für diese Ansicht sehr vieles anführen. Der Grad der Passivierung muss abhängen von der Menge des Sauerstoffs, welche in dem Metall gelöst ist und diese wiederum ist eine Funktion des Drucks, unter dem der Sauerstoff in das Metall hineingetrieben worden ist. Daraus erklärt sich ungezwungen das verschiedenartige Verhalten ein und desselben Metalles gegen verschiedene Oxydationsmittel, die ja nach Nernst's Vorstellung dadurch charakterisiert sind, dass sie den Sauerstoff unter sehr verschiedenem Drucke auf andere Substanzen übertragen. Der im Metall gelöste Sauerstoff verhindert das Austreten der Metallionen in den Elektrolyten, wirkt also dem Lösungsdruck entgegen. Man kann sich den Sauerstoff in gewöhnlicher Form oder ionisiert im Metall gelöst denken und kann schliesslich das Potential des passiven Metalls betrachten als ein Legierungspotential, das bei gewisser Konzentration dem Potential des reinen Sauerstoffs sehr nahe kommen muss. Solche Sauerstoff-Metalllegierungen sind mit den Superoxyden zu vergleichen, die auch ein sehr niedriges Potential zeigen; die Kette: passives Niob

— Elektrolyt — aktives Niob zeigt in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit der Kette: Bleisuperoxyd Elektrolyt Blei.

Man könnte zu der Annahme hinneigen, dass der aktive Zustand der Metalle durch eine Wasserstoffbeladung, ganz ähnlich wie der passive Zustand durch den Sauerstoff, bedingt wird. Dem widerspricht aber der Umstand, dass die durch Abschmirgeln gereinigten Metalloberflächen Potentiale zeigen, welche nur wenig verschieden sind von den durch kathodische Polarisation erreichten höchsten Werten. Es bilden sich zwar im letztern Falle Wasserstoffbeladungen an der Metalloberfläche aus, die aber das Potential weder bedingen noch beeinflussen. Nur der Sauerstoff scheint befähigt zu sein, modifizierend auf das Potential der untersuchten Metalle einzuwirken. Die von Hittorf häufig hervorgehobene Tatsache, dass im passiven Zustand beim Lösungsprozess die Metalle ihre höchste Oxydationsstufe bilden, dürfte auch mit der Aufnahmefähigkeit derselben für den Sauerstoff zusammenhängen. Schliesslich erklärt diese Hypothese auch die Beobachtung, dass die Metalle vom aktiven Zustand aus sich viel schneller auf das Luftpotential, oder auf den mittleren Wert, wie Hittorf sagt, einstellen, als vom passiven Zustand aus. Die Bildung einer Metallsauerstofflegierung erfolgt an der Luft sehr schnell, während der durch ein Oxydationsmittel unter hohem Druck in das Metall hineingepresste Sauerstoff nur langsam wieder abgegeben wird.

Interessante Zahlen erhielt ich dadurch, dass ich die Metalle kathodisch und anodisch in reinem Wasser bei einer Spannung von 60 Volt behandelte. In untenstehender Tabelle sind die Potentialwerte aufgeführt, welche sich nach einer Behandlung von 30 Minuten ausgebildet hatten:

Tabelle Nr. 24.

Gemessen gegen normale Chlorkaliumlösung.

kathodisch		anodisch	
Chrom	+ 0,02	Chrom	— 1,26
Wolfram	+ 0,42	Wolfram	— 0,97
Molybdän	+ 0,36	Molybdän	— 0,76
Niob	+ 0,49	Niob	— 1,01
Vanadin	+ 0,43	Vanadin	— 0,67

Tabelle Nr. 25.

Die Metalle mit elektrolytisch gefälltem Metall überzogen; gemessen gegen die normalen Sulfatlösungen:

kathodisch		anodisch	
Eisen	+ 0,38	Eisen	— 0,16
Nickel	+ 0,32	Nickel	— 1,43
Kobalt	+ 0,07	Kobalt	— 0,20

Wie man sieht erreicht man durch die kathodische Behandlung in allen Fällen sehr hohe Potentiale; die anodische Behandlung hat energische Passivierung zur Folge, ausgenommen indessen bei Kobalt, dessen Luftpotential auf diese Weise kaum heruntergedrückt werden kann. Der Grund dafür ist darin zu suchen, dass das Kobalt bei dieser Behandlung energisch als Hydroxyd gelöst wird. Das Interessante an dieser Erscheinung ist aber, dass das Hydroxyd grün wie Nickelhydroxyd ist und als Colloid[1]) an die Kathode wandert. Der Sauerstoff, der sich anodisch abscheidet, wird nicht vom Metall gelöst, sondern tritt sofort in Reaktion. Man erhält beim Kobalt durch anodische Behandlung in destilliertem Wasser keine Sauerstoffbeladung. Ganz anders verhält sich das Kobalt merkwürdigerweise gegen Kalilauge. Polarisiert man dieses elektrolytisch überzogene Kobalt anodisch in Kalilauge mit einer Spannung von etwa 4 Volt, spült sorgfältig ab und misst dann gegen normale Kobaltsulfatlösung, so kann man bei schnellem und sorgfältigen Arbeiten eine Spannung von ungefähr — 1,0 Volt messen, also ein Potential erhalten, das vom tiefsten Potential des Nickels nur wenig verschieden ist. Eine sichere Erklärung für dieses verschiedenartige Verhalten des Kobalts gegen Wassser und Kalilauge kann nicht gegeben werden. Eisen und Nickel verhalten sich anodisch gegen beide Elektrolyten vollständig gleichartig.

Es wären noch drei jüngst erschienene Arbeiten kurz zu besprechen. Bernoulli,[2]) in seiner Abhandlung über die Passivität des Chroms, beschäftigt sich auch eingehend mit Hittorfs «Experimentum crucis». Er führt das Passiv-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. 4 97/98 Coehn

[2]) Inang. Dissert., München Juli 1903.

werden des Chroms als Anode in Jodwasserstoffsäure auf die Zersetzung des Wassers durch das anodisch abgeschiedene Jod zurück. Dieser Erklärung kann ich nicht völlig beistimmen. Die Passivierung wird hervorgerufen durch den, gleichzeitig mit Jod, abgeschiedenen Sauerstoff und zwar ist diese Abscheidung eine elektrolytische. Jedes Auftreten von Sauerstoff ist nur vermieden, so lange die aufgewendete Spannung unter der Zersetzungsspannung der Jodwasserstoffsäure liegt, nicht, wie Bernoulli angibt, unter der Zersetzungsspannung des Wassers. Hält man genau die Zersetzungsspannung der Jodwasserstoffsäure = 0,52 Volt ein, so tritt keine Passivierung ein, überschreitet man die 0,52 Volt, so wird Sauerstoff anodisch abgeschieden und zwar um so mehr, je grösser die Stromstärke. Hittorf spricht auch nur von einem «stärkeren» Strom. Ein weiterer Beweis, dass nicht allein die Wasserzersetzung durch Jod die Passivität bewirkt, liegt auch darin, dass bei Behandlung des Chroms mit im Wasser suspendirten Jod selbst nach langer Zeit kaum merkliche Passivitätsgrade erreicht werden.

Ueber «Die Passivität des Nickels» erschien eine Arbeit von Le Blanc[1]) und Mario Levi. Le Blanc führt die Passivität des Nickels auf mangelnde Jonenbildungsgeschwindigkeit zurück. Diese Hypothese dürfte aber sehr unwahrscheinlich erscheinen auf Grund meiner stromlosen Potentialmessungen; denn bei der Kompensationsmethode kann man derart arbeiten, dass der zur Kompensierung nötige Strom so gering ist, dass man ihn für diesen Fall gleich Null setzen kann.

Marino[2]) hat einige Potentialwerte für das Vanadin angegeben und die Behauptung aufgestellt, dass Vanadin nicht zu den passiven Metallen gehöre. Die Differenz zwischen meinen Resultaten und dem von Marino erhaltenen erklärt sich daraus, dass die von Marino untersuchten Stücke nicht aus Vanadin, sondern aus einem Carbid desselben bestanden. Metallisches Vanadin hat ganz andere Eigenschaften, als Marino angibt, ist ausserordentlich hart, sehr schwer zu zerkleinern, während die von Marino verwendeten Stücke fast

[1]) Boltzmann Festschrift 183—95. 20./2. 1904.

[2]) Zeitschr. für anorgan. Chemie, Bd. 39, Heft 2 1904.

9% Kohlenstoff enthielten, leicht zerbröckelten und eine makrokrystallinische Struktur zeigten Ich möchte ausserdem noch darauf hinweisen, dass Marino seine Potentialwerte immer durch direkte Messung gegen die betreffenden Agentien erhalten hat und daher ein Verfahren verwendete, welches, wie bereits ausführlich gezeigt wurde, zur Beurteilung der Passivierbarkeit wenig geeignet ist.

Ueberspannungen und Passivität.

Nach der Erkenntnis, dass Sauerstoff allein die passivierende Ursache ist, wie namentlich aus den Versuchen mit destilliertem Wasser hervorgeht, muss sich unwillkürlich die Frage aufdrängen, in welchem Zusammenhang stehen dazu die Ueberspannungen. Es wurde bereits der Theorie Raum gegeben, dass das Metall um so passiver ist, je grösser der Druck war, unter dem der Sauerstoff abgegeben wurde. Es ist nun naheliegend, in den leicht passivierbaren Metallen grosse Werte der Ueberspannung zu vermuten. Für Eisen, Nickel und Kobalt sind von Coehn und Osaka[1]) die anodischen Ueberspannungen bereits bestimmt worden. Für die übrigen passivierbaren Metalle habe ich die kathodischen und da wo möglich auch die anodischen Ueberspannungen bestimmt.

Kathodische Ueberspannungen:		Anodische Ueberspannungen:	
Chrom	0,60 Volt	Chrom	0,31 Volt
Molybdän	0,20 Volt	Uran	0,02 Volt
Wolfram	0,36 Volt		
Uran	0,41 Volt		

Diese Werte sind nun nicht wesentlich verschieden von denen der nicht aktivier- und passivierbaren Metalle. Sie geben uns aber dadurch auch Aufschluss darüber, dass der Sauerstoff in anderer Form denn als Gasbeladung bez. Gashaut vorhanden sein muss. Die Ueberspannungen stellen ein Mass dar für die Eigenschaft der Metalle, Gasentwicklung zu verzögern. Passiviere ich nun z. B. ein Metall anodisch, so scheide ich auf demselben Sauerstoff unter einem bestimmten

[1]) Zeitschr. für anorg. Chemie, Bd. 34 1903.

Druck ab; dieser Druck ist in diesem Falle eine Funktion der aufgewendeten Spannung. Sauerstoffabscheidung findet natürlich auch schon bei Spannungen unter 1,08 Volt statt. Ich erkläre mir nun den Zusammenhang zwischen Ueberspannung und Passivität so: Jedes aktivier- bez. passivierbare Metall sättigt sich bei der anodischen Polarisation zunächst mit Sauerstoff, der sich unter dem für die aufgewendete Spannung charakteristischen Druck auflöst. Dieser Sauerstoff löst sich also im Metall und bedingt die Passivität. Nach einer gewissen, aber sehr kurzen Zeit, ist das Metall für den entsprechenden Druck mit Sauerstoff in Form von Lösung gesättigt. Der weiter abgeschiedene Sauerstoff kann vom Metall nicht mehr in Form von Lösung aufgenommen werden, bildet also eine Gashaut und lediglich von dieser hängt die Ueberspannung ab. Daraus erklärt sich also ungezwungen, warum diese passivierbaren Metalle keine wesentlich höheren Werte der Ueberspannung besitzen als die andern Metalle. Bei den passivierbaren Metallen charakterisiert die Ueberspannung auch nur die Haftintensität der Gashaut; während aber letztere bei den gewöhnlichen Metallen sofort entsteht, geht bei den passivierbaren Metallen der Bildung der Gashaut eine Sättigung des Metalls mit Sauerstoff in Form von Lösung vorher. In beiden Fällen hängt die Eigenschaft der Metalle, Gasentwicklung zu verzögern, nicht nur von der Individualität der Metalle, sondern auch von derjenigen der Gase ab.

Schluss.

Zum Schlusse möchte ich noch in einigen Tabellen die wichtigsten der erhaltenen Resultate übersichtlich zusammenstellen, sowie die gefundenen Resultate in kurzen Worten zusammenfassen. In Tabelle No. 26/27 sind die Luftpotentiale, sowie die höchsten und tiefsten Potentiale der untersuchten 9 Metalle zusammengestellt und in Tabelle No. 28 endlich findet man Anhaltspunkte über die Geschwindigkeit, mit der einige der beschriebenen Metalle ihr Potential beim Liegen an der Luft und in verschiedenen indifferenten Medien verändern.

Tabelle Nr. 26.

Gemessen gegen **normale Chlorkaliumlösung.**

Metalle Luftpotentiale	maxim. **aktives** Potential	Art der Behandlung	maxim. **passives** Potential	Art der Behandlung
Chrom —0,24; —0,43; —0,36;	+ 0,35	Kathode in gekühlter Kalilauge	— 1,47	konz. Chromsäure
Molybdän — 0,26 — 0,54	+ 0,46	Kathode in gekühlter Kalilauge	— 0,94	konz. Chromsäure
Wolfram — 0,25 — 0,63	+ 0,42	Kathode in reinem Wasser	— 1,16	konz. Chromsäure
Niob — 0,13 — 0,44	+ 0,77	konzentrierte Kalilauge	— 1,68	konz. Chromsäure
Vanadin — 0,41	+ 0,46	Kathode in Kalilauge	— 0,92	Anode in Chromsäure
Ruthenium — 0,66	— 0,35	Kathode in Citronensäure	— 1,21	rauchender Salpetersäure

Tabelle Nr. 27.

Gemessen gegen die **normalen Sulfatlösungen.**

Metalle Luftpotentiale	maxim. **aktives** Potential	Art der Behandlung	maxim. **passives** Potential	Art der Behandlung
Eisen + 0,01	+ 0,38	Kathode in dest. Wasser	— 0,16	Anode in rein. Wasser
Nickel — 0,26	+ 0,32	Kathode in rein. Wasser	— 1,43	Anode in rein. Wasser
Kobalt — 0,24	+ 0.17	nach Le Blanc	— 1,02	Anode in Kalilauge

Tabelle Nr. 28.

Metalle	Potential	Aufbewahrt in	Zeit	Potential
Molybdän	— 0,07	Luft	45 Min.	— 0,24
Wolfram	— 1,01	«	2 Tage	— 0,91
Chrom	— 0,86	«	2 «	— 0,39
Ruthenium	— 1,21	«	14 «	— 0,82
Niob	+ 0,05	«	2 «	— 0,07
Molybdän	+ 0,22	Aether	14 Std.	— 0,20
Molybdän	— 0,65	«	20 «	— 0,45
Wolfram	+ 0,29	Chloroform	14 «	— 0,19
Chrom	— 1,24	Kupferchloridl.	5 «	— 1,00
Molybdän	— 0,74	«	5 «	— 0,71
Wolfram	— 0,96	«	5 «	— 0,92
Wolfram	+ 0,34	flüssiger Luft	4 «	+ 0,2
Molybdän	— 0,72	« «	14 «	— 0,71
Vanadin	— 0,56	Wasser v. 100°	½ Min.	— 0,32
Molybdän	+ 0,28	« « «	½ Std.	— 0,36
Chrom abgeschliffen	+ 0,15	Luft	2 Min.	— 0,10
Nickel «	+ 0,21	«	2 «	— 0,25
Nickel Kathode in H_2O	+ 0,32	«	5 «	+ 0,02
Wolfram	— 0,91	Bromkaliumlös.	40 Std.	— 0.43
Kobalt	— 1,02	Luft	15 Min.	— 0,49
Chrom	+ 0,35	«	5 «	— 0,03

Zusammenfassung.

1) Zu den passivierbaren Metallen gehören, ausser den schon bekannten Eisen, Nickel, Kobalt und Chrom, noch Molybdän, Wolfram, Vanadin, Niob und Ruthenium.

2) Luftsauerstoff wirkt passivierend, wenn auch nicht in dem Grade, wie starke Oxydationsmittel. Alle passivierbaren Metalle nehmen beim Liegen an der Luft mittlere Werte, sog. Luftpotentiale an.

3) Die Passivität ist wahrscheinlich bedingt durch, in dem betreffenden Metall aufgelösten Sauerstoff.

4) Die höchsten aktiven Potentialwerte erhält man durch mechanisches Abschleifen oder durch chemische Reinigung der Metalloberfläche und Messen an diesen von Sauerstoff befreiten Flächen. Diese höchsten Werte liegen dem wahren Potential des Metalls am nächsten.

5) Eine Wasserstoffbeladung wirkt konservierend auf das aktive Potential ohne dasselbe zu bedingen oder wesentlich zu beeinflussen.

6) Zwischen der Erscheinung der Ueberspannungen und der Passivität besteht kein Zusammenhang.